

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
3 mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/30930 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C09J 7/02,  
C09D 183/06, C08K 5/55, 3/22, C08G 59/30

(74) Mandataire: JACOBSON, Claude; Cabinet Lavoix, 2,  
place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03015

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international:  
27 octobre 2000 (27.10.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/13622 29 octobre 1999 (29.10.1999) FR

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse-Le-Gallo,  
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): FRANCES,  
Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330  
Meyzieu (FR). WHITE, John [GB/FR]; 5, Les Bruyères,  
F-69380 Chessy les Mines (FR). GUYOT, Christophe  
[FR/FR]; 6, impasse de Point du Jour, F-69005 Lyon (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: ANTI-ADHERENT SILICONE/ADHESIVE COMPLEX WITH STABILISING ADDITIVE IN SILICONE

(54) Titre: COMPLEXE SILICONE/ADHESIF ANTI-ADHERENT AVEC ADDITIF DE STABILISATION DANS SILICONE

(57) Abstract: The invention concerns an anti-adherent silicone/adhesive complex comprising at least a silicone coating applied on a first support and an adhesive coating applied on a second support. The invention is characterised in that the silicone coating which is derived from a polyorganosiloxane oligomer or polymer with functional epoxy and/or alkenylether and/or oxetane and/or dioxolane groups comprises an adhesive designed to stabilise in the course of time the release force of a silicone/adhesive interface.

(57) Abrégé: La présente invention a pour objet un complexe silicone/adhésif anti-adhérent comprenant au moins un revêtement silicone appliqué sur un premier support et un revêtement adhésif appliqué sur un second support, caractérisé en ce que ledit revêtement silicone qui dérive d'un oligomère ou polymère polyorganosiloxane à groupement(s) fonctionnel(s) époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane comprend un additif destiné à stabiliser au cours du temps la force de décollement d'une interface silicone/adhésif.

WO 01/30930 A1

1-5

COMPLEXE SILICONE / ADHESIF ANTI-ADHERENT AVEC ADDITIF DE  
STABILISATION DANS SILICONE.

La présente invention concerne d'une manière générale des complexes dits autocollants composés d'une matrice silicone / adhésif. Ce type de complexe est plus particulièrement destiné à un usage dans lequel la matrice silicone réticulée ou polymérisée est apposée au niveau d'un support de manière à le rendre anti-adhérent vis à vis de l'adhésif. Des papiers protecteurs adhésifs tels les étiquettes, papiers décoratifs, rubans adhésifs sont notamment réalisés à partir de ce type de complexes adhésif/silicone.

Jusqu'à présent, les huiles ou résines silicones proposées pour obtenir ce type de revêtements à propriétés anti-adhérentes dérivent généralement de systèmes photoréticulables cationiques. Il s'agit plus particulièrement de monomères, oligomères et/ou polymères de nature polyorganosiloxane et comprenant des radicaux fonctionnels réactifs aptes à former des pontages intra- et inter-caténaires, de manière à obtenir le revêtement anti-adhésif. Ces radicaux fonctionnels réactifs sont par exemple du type époxy, oxétanes, dioxolane et/ou alcényl-éther ... Ces systèmes conduisent après polymérisation sous UV ou faisceau d'électrons et en présence d'un amorceur de polymérisation, aux revêtements anti-adhérents qui forment des complexes dits autocollants avec les adhésifs, appliqués en ligne ou après siliconage. Lors de l'utilisation des systèmes complexes ainsi formés, le substrat adhésivé peut être facilement dissocié de la matrice silicone par simple décollement puis fixé sur un matériau quelconque par simple pression.

Une propriété essentielle de ces complexes silicone / adhésif doit donc être de conférer une force de décollement vis-à-vis de l'adhésif suffisamment faible pour que le revêtement silicone puisse en être séparé facilement.

En l'espèce, cette force de décollement peut être quantifiée. Bien que ses valeurs puissent varier de manière significative selon la méthode de mesure retenue, on peut globalement la caractériser comme suit pour une vitesse de décollement faible c'est-à-dire de l'ordre de 30 cm/mn :

- 5           - une force de décollement inférieure à 23,62 g/cm est considérée comme faible,
- une force de décollement supérieure à 23,62 g/cm et inférieure à 59,05 g/cm est considérée moyenne, et
- une force de décollement supérieure à 59,05 g/cm et de préférence
- 10       inférieure à 157,48 g/cm est considérée élevée.

Il importe également que cette force de décollement puisse être stabilisée notamment lors du stockage prolongé des complexes sur des bobines à l'issue de leur fabrication. En effet, dans la mesure où ces bobines peuvent atteindre parfois plus d'un mètre de diamètre, une très forte

15       pression est alors exercée sur les adhésifs. Sous l'effet de cette pression, l'adhésif peut alors interagir avec le silicone et engendrer des difficultés de décollement, incompatibles avec l'utilisation finale de ces complexes à titre par exemple d'étiquettes autocollantes facilement décollables. Ce problème de stabilité prolongée dans le temps des forces de décollement se pose tout

20       particulièrement dans les procédés dits en ligne évoqués ci-dessus et dans lesquels les adhésifs sont déposés en phase aqueuse sur le silicone, immédiatement après réticulation du silicone par exemple par irradiation sous UV ou faisceau d'électrons.

L'objet de l'invention est précisément de proposer des systèmes

25       silicones anti-adhérents réticulables dont la force de décollement demeure stabilisée lors du vieillissement des complexes.

La présente invention vise notamment à proposer un complexe silicone/adhésif dont la force de décollement de l'interface silicone/adhésif

peut être stabilisée notamment à une valeur inférieure à 59,05 g/cm  
appréciée pour une vitesse de décollement de l'ordre de 30 cm/mn.

Cet objectif est précisément atteint selon la présente invention grâce  
à l'introduction dans le revêtement silicone d'au moins un stabilisant destiné  
5 à agir sur la liaison entre l'adhésif et le silicone.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un complexe  
silicone / adhésif anti-adhérent comprenant au moins un revêtement silicone  
appliqué sur un premier support et un revêtement adhésif appliqué sur un  
second support, caractérisé en ce que ledit revêtement silicone qui dérive  
10 d'un monomère, oligomère ou polymère polyorganosiloxane à  
groupement(s) fonctionnel(s) époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou  
dioxolane comprend, à titre d'additif destiné à stabiliser au cours du temps la  
force de décollement d'une interface silicone / adhésif, un composé choisi  
parmi :

15 - les borates de formule générale (I) :



dans laquelle

- X représente un élément du groupe 1A ou 2A de la classification  
périodique,
- 20 • x représente un entier égal à 1 ou 2 ,
- les groupements R', identiques ou différents, représentent un  
radical aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou  
aromatique en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> substitué de préférence par au moins un  
élément ou un groupement électroattracteur notamment un atome  
25 d'halogène, de préférence le fluor avec au moins l'un des radicaux  
étant mono-, poly- ou per- fluoré et

- les esters ou sels de l'acide phosphorique avec un élément du groupe 1A ou 2A de la classification périodique comme  $K_3PO_4$ ,  $K_4P_2O_7$ ,  $(Me_3SiO)_n-P(=O)(OK)_2$  avec  $n=1$  ou  $2$ ,  $HK_2PO_4$ ,  $KH_2PO_4$ .

5            Selon une première variante, les deux supports sont constitués de deux matériaux distincts, disposés de manière à ce que le revêtement de silicone du premier support soit en contact avec le revêtement adhésif du second support. Ce mode de réalisation est en particulier illustré par des systèmes dits étiquettes autocollantes. Dans ce cas particulier, la force de  
10    décolllement de l'interface silicone/adhésif s'exerce lors de la séparation des deux supports.

          Dans une seconde variante, les deux supports sont constitués respectivement par chacune des deux faces d'un même matériau. Ce second mode de réalisation est en particulier illustré par les systèmes dits  
15    rubans adhésifs. Le revêtement anti-adhérent, c'est-à-dire à base de la matrice silicone et le revêtement adhésif sont mis en contact lors de l'enroulement du support sur lui-même. Dans ce cas, la force de décolllement s'exerce au niveau de l'interface silicone/adhésif sous l'effet de la séparation d'une face inférieure avec une face supérieure du matériau.

20            Au sens de la présente invention, l'action de l'additif se traduit au niveau du complexe revendiqué par une stabilisation prolongée dans le temps de la force de décolllement d'une interface silicone/adhésif. Cette force de décolllement est maintenue à une amplitude compatible avec un décolllement ultérieur du revêtement adhésif du revêtement silicone comme  
25    par exemple lors de l'utilisation finale de ces complexes comme étiquettes autocollantes facilement décollables ou encore comme rubans adhésifs.

          Au sens de l'invention, une force de décolllement est considérée comme stabilisée si, par rapport à son amplitude d'origine, elle n'évolue pas

plus d'un facteur de 8, de préférence 5 et plus préférentiellement de 3, à l'issue d'un test de vieillissement dit FINAT 10, représentatif d'un vieillissement de 3 à 6 mois à 20°C dans des conditions de pression de 70g/cm<sup>2</sup>.

5 De préférence, la force de décollement initiale, c'est-à-dire évaluée selon le test dit FINAT 3 représentatif d'un vieillissement de 20 heures à 20°C et dans des conditions de pression d'environ 70g/cm<sup>2</sup>, et qui est exercée au niveau de l'interface silicone/adhésif, est inférieure à 31,49 g/cm et plus préférentiellement à 23,62 g/cm.

10 L'additif mis en oeuvre selon l'invention possède de préférence au moins un élément du groupe 1A ou 2A de la classification périodique susceptible d'agir avec les extrémités de chaînes carboxyliques ou carboxylates du silicone.

Ces éléments du groupe 1A ou 2A sont de préférence choisis parmi  
15 le potassium, le calcium, le lithium et le césium.

Sont notamment préférés comme additifs selon l'invention les borates de formule générale (I), dans laquelle R' représente :

- un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout  
20 particulièrement) ou CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et/ou

- un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN.

25 Selon une première variante préférée de l'invention, les espèces de l'entité anionique borate qui conviennent tout particulièrement sont les suivantes :



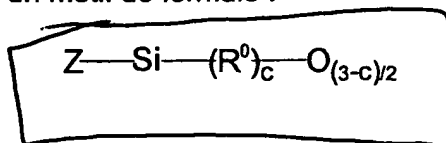
5 A titre représentatif de ces borates, on peut plus particulièrement mentionner  $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ,  $\text{KB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ ,  $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)]_4$ ,  $\text{KB}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)]_4$ ,  $\text{NaB}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)]_4$ ,  $\text{CsB}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCF}_3)]_4$ ,  $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCF}_3)_2]_4$ ,  $\text{NaB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ ,  $\text{CsB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ,  $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ,  $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ ,  $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4$ .

10 Cet additif est présent à raison de 0,001 à 5% et de préférence de 0,01% à 1% en poids dans le revêtement de silicone.

En ce qui concerne le revêtement silicone, il dérive de la réticulation et/ou polymérisation de monomère(s), oligomère(s) ou polymère(s) de nature organopolysiloxane porteur(s) de groupement(s) fonctionnel(s) tel(s) que  
15 époxy et/ou alcényléther et/ou oxétane et/ou dioxolane.

Plus préférentiellement, il s'agit d'au moins un monomère, oligomère ou polymère silicone époxy et/ou alcényléther et/ou oxétane et/ou oxolane réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- 20 • au moins un motif de formule :



dans laquelle :

- 25 -  $c = 0, 1$  ou  $2$ ,  
-  $\text{R}^0$ , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ .

- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate.

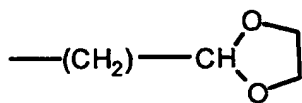
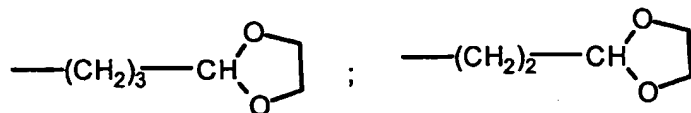
• et au moins deux atomes de silicium.

5

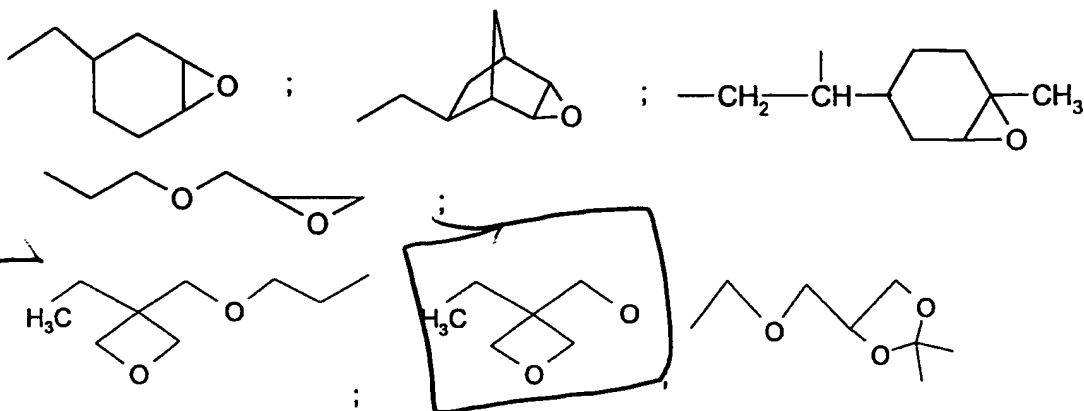
Les silicones correspondants peuvent se présenter sous forme linéaire ou cyclique.

Les fonctions réactives Z peuvent être très variées. Elles peuvent être notamment choisies parmi les radicaux suivants :

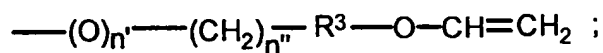
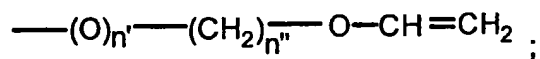
10



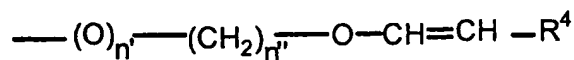
15



20



25



dans lesquelles :



- $n'$  représente 0 ou 1 et  $n''$  un entier compris entre 1 et 5
- $R^3$  représente :
  - un radical alkylène linéaire, ramifié ou cyclique en  $C_1-C_{12}$ , éventuellement substitué,
  - 5       - ou un radical arylène en  $C_5-C_{12}$ , de préférence phénylène, éventuellement substitué, de préférence par un à trois groupements alkyles en  $C_1-C_6$ ,
- $R^4$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_6$ .

10       Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes utilisés comportent de 1 à 10 groupements organofonctionnels par chaîne macromoléculaire. Pour un groupement époxyfonctionnel cela correspond à des taux d'époxyde variant de 20 à 2000 meq. molaire/100 g de polyorganosiloxane.

15       Les polyorganosiloxanes linéaires peuvent être des huiles de viscosité dynamique à 25°C, de l'ordre de 10 à 10 000 mPa.s à 25°C, généralement de l'ordre de 20 à 5 000 mPa.s à 25°C et, plus préférentiellement encore, de 20 à 600 mPa.s à 25°C, ou des gommes présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1 000 000.

20       Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes cycliques, ceux-ci sont constitués de motifs qui peuvent être, par exemple, du type dialkylsiloxo ou alkylarylsiloxo. Ces polyorganosiloxanes cycliques présentent une viscosité de l'ordre de 1 à 5 000 mPa.s.

25       Les polyorganosiloxanes époxy ou vinyloxyfonctionnels se présentent généralement sous forme de fluides présentant une viscosité à 25°C de 10 à 10.000 mm<sup>2</sup>/s et de préférence de 100 à 600 mm<sup>2</sup>/s.

La viscosité dynamique à 25°C, de toutes les silicones considérées dans la présente description peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD, selon la norme AFNOR NFT 76 102 de février 1972.

Ce type de composés est décrit notamment dans les brevets DE-A-  
5 n°4.009.889 ; EP-A- n°396.130 ; EP-A- n°355.381 ; EP-A- n°105.341 ; FR-A-  
n°2.110.115 ; FR-A- 2.526.800.

Les polyorganosiloxanes vinyloxyfonctionnels peuvent être préparés par réaction d'hydrosilylation entre des huiles à motifs Si-H et des composés vinyloxyfonctionnels tels que l'allylvinyloxy, l'allyl-vinyl oxyethoxybenzène...

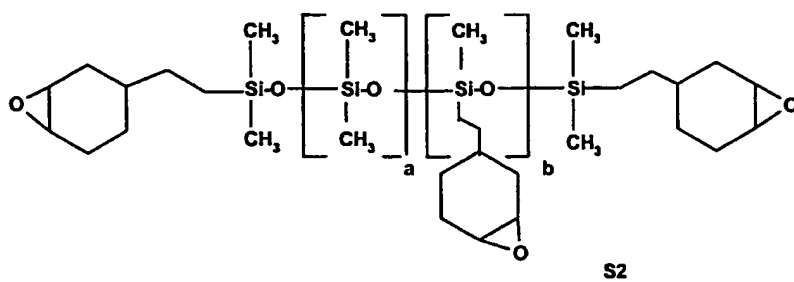
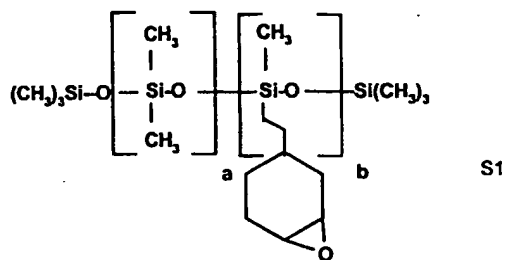
10 Les polyorganosiloxanes époxy fonctionnels peuvent être préparés par réaction d'hydrosilylation entre des huiles à motifs Si-H et des composés époxyfonctionnels tels que vinyl-4 cyclohexenoxyde, allylglycidyléther ...

Les polyorganosiloxanes oxétane fonctionnels peuvent être préparés par hydrosilylation d'oxétanes insaturés ou condensation d'oxétanes  
15 renfermant une fonction hydroxy.

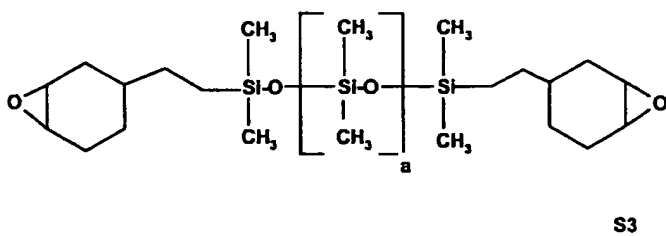
Les polyorganosiloxanes dioxolane fonctionnels peuvent être préparés par hydrosilylation de dioxolanes insaturés.

Les silicones répondant le mieux à l'objet de l'invention sont décrits ci-dessous et possèdent au moins un groupement époxyde, alcényléther ou  
20 oxétane.

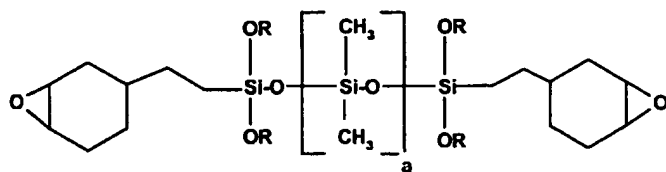
Dans les formules ci-après X peut représenter, un groupement alkyle ; cyclohexyle ; trifluoropropyle ; perfluoroalkyle ; alcoxy ou hydroxypropyle, R un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, cyclohexyle, trifluoropropyle ou perfluoroalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> et (0 ≤ a ≤ 1000) ; (1 ≤ b ≤ 1000)



5

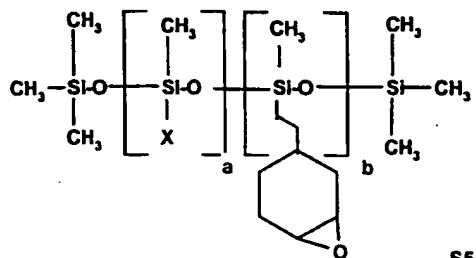


S3

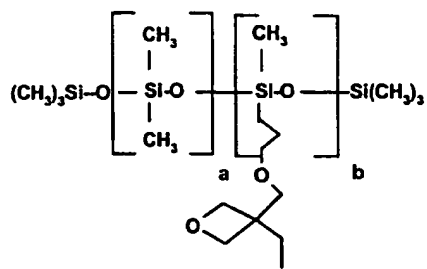


S4

10

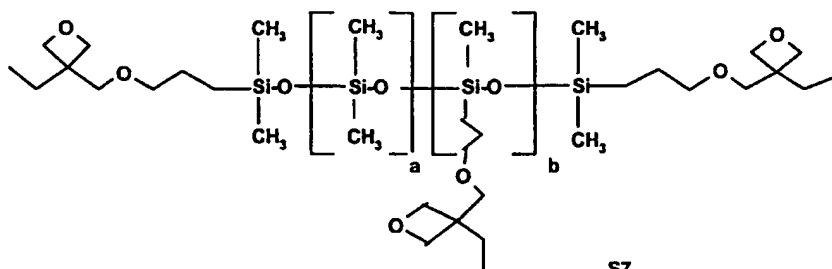


S5

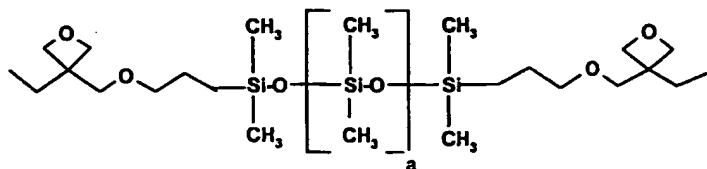


S6

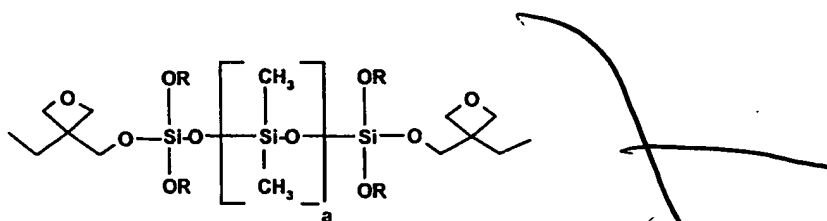
5



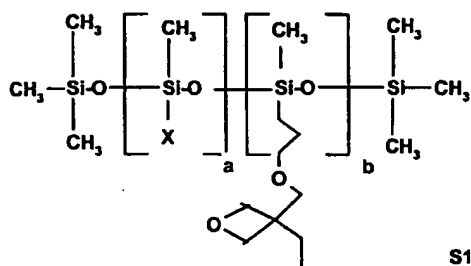
S7



S8

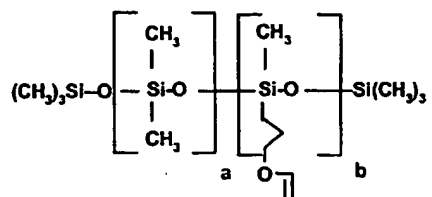


S9

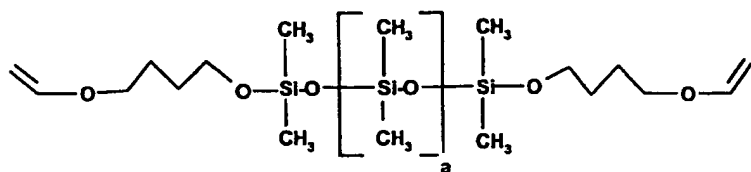


S10

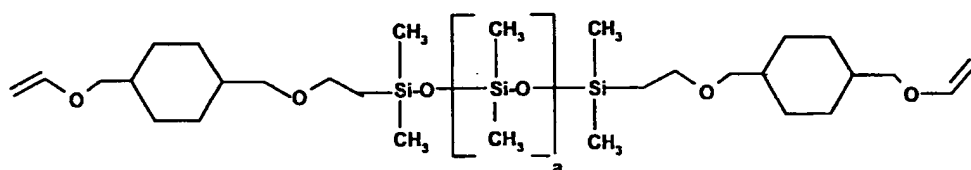
5



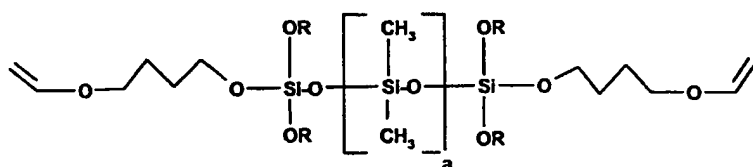
S11



S12

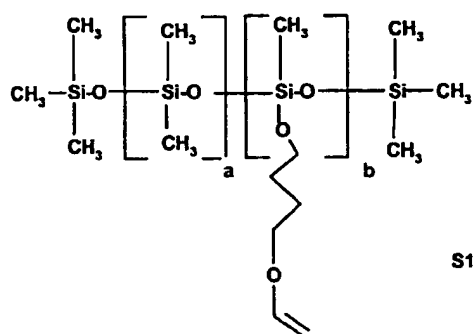


S13

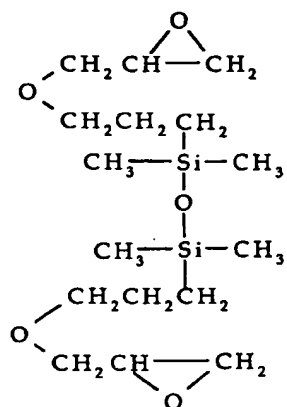


S14

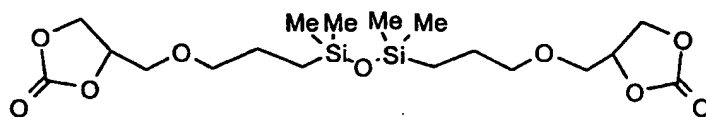
5



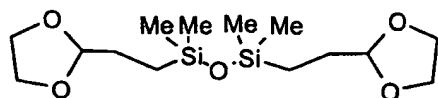
S15



**S16**



**S17**



S18

En ce qui concerne les différents modes de réticulation et/ou de polymérisation, leurs mises en œuvre relèvent des compétences de l'homme de l'art.

15 Il peut notamment s'agir des réactions suivantes :

- hydrosilylation d'alcènes (vinyles, propényle, butényle, hexényle...),

- polymérisation cationique d'époxydes, d'oxétanes, de vinyléthers ou de dioxolanes,

- polymérisation radicalaire d'acrylates,

- condensation d'hydrogénosiloxanes avec des polysiloxanes hydroxylés.

L'additif est incorporé à la composition polymérisable et/ou réticulable dans les proportions évoquées précédemment, avant l'activation de la réticulation et/ou polymérisation.

Il est mis en œuvre dans des conditions expérimentales telles qu'il ne perturbe pas la réticulation et/ou polymérisation et ne soit pas lui-même affecté au niveau de son activité stabilisatrice future vis-à-vis des forces de décollement de l'interface silicone / adhésif.

En ce qui concerne le revêtement adhésif, il peut être de nature très diverse dans la mesure où il est compatible chimiquement avec le revêtement silicone.

Dans le cadre de la présente invention, on peut notamment le choisir parmi les adhésifs de type

- acrylique en phase aqueuse, en phase solvant, thermofusible ou photoréticulable,

- gommes naturelles ou synthétiques en phase aqueuse ou en phase solvant, thermofusible ou photoréticulable, et

- latex.

D'une manière générale, les revêtements adhésifs déposés à la surface d'une grande variété de matériaux de façon à obtenir des étiquettes, des rubans ou tout autre matériau autocollant dérivent d'émulsions dites émulsions adhésives sensibles à la pression (PSA). Elles confèrent au matériau la faculté d'adhérer à la surface d'un support, sans nécessiter une autre activation qu'une faible pression. Classiquement, les PSA sont



obtenues par polymérisation majoritairement de monomères acrylates d'alkyle qui sont généralement présents à raison de 50 à environ 99 % et de préférence à raison de 80 à 99 % en poids et de monomères polaires copolymérisables comme par exemple de l'acide acrylique, en proportions  
5 plus réduites.

Les monomères, mis en oeuvre pour préparer les PSA, sont sélectionnés en fonction de leur température de transition vitreuse,  $T_g$ , pour conférer aux polymères les incorporant, le comportement attendu en termes d'adhérence et de viscoélasticité. A cet effet, les monomères possèdent  
10 avantageusement une température de transition vitreuse suffisamment basse, généralement comprise entre -70 et -10 °C et de préférence est inférieure à -30 C.

Plus précisément, ces monomères sont choisis dans le groupe constitué

15 – des esters(méth)acryliques comme les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcanols en  $C_1$ - $C_{12}$  hydrogénés ou fluorés, de préférence  $C_1$ - $C_8$ , notamment l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylehexyle, l'acrylate de tert-butyle, l'acrylate d'hexyle,  
20 l'acrylate d'heptyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate d'iso-octyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;

– des nitriles vinyliques dont plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le  
25 méthacrylonitrile ;

– des esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle,

– les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide

maléique, l'acide fumarique et les mono- et di-alkylesters des acides mono- et di-carboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 8 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,

- les amides des acides carboxyliques insaturés comme  
5 l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides,
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzènesulfonique, l'acide alpha-acrylamido  
10 méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle  
15 comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou diméthylaminoéthyl-méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou le ditertiobutylaminoéthyl-méthacrylate, le diméthylaminométhyl-acrylamide ou diméthylaminométhyl-méthacrylamide,
- les monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate  
20 de sulfopropyl(diméthyl)aminopropyle,
- les monomères éthyléniques portant un groupement sulfate,
- les monomères éthyléniques portant une ou plusieurs fonction(s) phosphate et/ou phosphonate,
- et leurs mélanges.

25 De préférence, les monomères, mis en oeuvre dans la polymérisation en émulsion, sont majoritairement des monomères (méth)acrylates d'alkyle, présents à raison de 50 % à environ 99 % et de préférence à raison de 80 % à 99 % en poids par rapport au poids en monomères présents dans l'émulsion.

Ces monomères acrylates d'alkyles possèdent de préférence 4 à environ 8 atomes de carbone dans la chaîne alkyle car ils correspondent au meilleur compromis en terme de dureté et d'adhérence.

Plus préférentiellement, ils sont choisis parmi l'acrylate de 2-  
5 éthylehexyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'heptyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate d'iso-octyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de dodécyle ou leurs mélanges, les méthacrylates comme le méthacrylate de n-butyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique et/ou l'acrylamide.

10 Conviennent plus particulièrement à l'invention l'acrylate de 2 - éthylehexyle et ses mélanges.

Les PSA, considérés selon la présente invention, sont généralement préparés par polymérisation en émulsion par voie radicalaire à pression  
15 atmosphérique et à une température généralement comprise entre 10 et 90°C, des monomères correspondants. Classiquement, cette technique de polymérisation requiert, outre l'initiateur radicalaire, un mélange d'émulsifiants anioniques et/ou non ioniques pour stabiliser ladite émulsion et, le cas échéant, d'un agent de transfert, avec une concentration en  
20 monomères comprise entre environ 20 et 75 % en poids de l'émulsion. Les monomères peuvent être introduits sous forme d'une préémulsion dans le milieu réactionnel.

Tout type d'initiateur ou amorceur à radicaux libres habituels dans la polymérisation en émulsion peut convenir. Des exemples d'initiateurs  
25 comprennent les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, les persulfates de sodium, de potassium ou d'ammonium, et les initiateurs cationiques comme l'azobis (isobutyronitrile) le 4-4'azobis (acide 4-cyano valérique). La quantité en initiateur(s) se situe en général entre 0,05 et 2 % en poids par rapport à la quantité des monomères.

Selon une variante de l'invention, on peut envisager d'incorporer également au niveau de ce revêtement adhésif un second additif utile pour stabiliser la force de décollement d'une interface silicone/adhésif. Cet adhésif doit bien entendu être choisi de manière à être soluble dans l'émulsion dont dérive le revêtement adhésif. Sous réserve de cette condition, il peut être identique ou différent à celui mis en œuvre dans le revêtement silicone.

Conviennent notamment pour ce type d'additif les sels du groupe 1A ou 2A et de préférence de potassium ou de calcium des composés suivants :

- 10 - les carboxylates de formule  $\text{OCOR}''^e$ , avec  $\text{R}''$  représentant un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  et le cas échéant substitué par exemple par un ou plusieurs atomes d'halogène. (comme exemples de carboxylates, on peut citer  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CHCOOK}$ ,
- 15  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ ,  $\text{CH}_3\text{-COOK}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOK}$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOK}$ ,
- les fluorophosphates tels l'hexafluorophosphate de potassium,
- les fluorosulfonates tel le trifluorométhanesulfonate de potassium,
- et
- 20 - les esters ou sels de l'acide phosphorique comme  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  
 $(\text{Me}_3\text{SiO})_n\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{OK}$  avec  $n=1$  ou  $2$ ,  $\text{HK}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

A titre représentatif de ce second additif, on peut notamment citer les carbonate et bicarbonate de potassium ou de calcium, l'hydrogénophthalate de potassium, le diméthylphosphonoacétate de potassium, l'hydrogénotartrate de potassium, l'oxalate de potassium, l'hydrogénophosphate de potassium, l'acétate de potassium et le trifluorométhanesulfonate de potassium.

L'additif peut être introduit dans l'adhésif, et de préférence dans l'émulsion PSA, jusqu'à 5% en poids. Sa quantité peut ainsi varier entre 0,001% et 5% et de préférence entre 0,01% et 1% en poids.

5           Classiquement les complexes selon l'invention peuvent comprendre, en outre, un ou plusieurs additifs choisis en fonction de l'application finale visée.

Les additifs peuvent être notamment des composés éventuellement sous forme de polymères, à hydrogènes mobiles comme des alcools, des  
10 glycols et des polyols, utiles pour améliorer la flexibilité notamment de la matrice silicone après polymérisation et/ou réticulation ; on peut citer par exemple les polycaprolactones-polyols, en particulier le polymère obtenu au départ de 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propane-diol et de 2-oxépanone tel que le produit TONE POLYOL-301 commercialisé par la Société UNION  
15 CARBIDE, ou les autres polymères commerciaux TONE POLYOL 201 et TONE POLYOL 12703 de la société UNION CARBIDE. On peut également citer comme additifs, les diacides à longue chaîne alkyle, les esters gras d'acides insaturés époxydés ou non, par exemple l'huile de soja époxydée ou l'huile de lin époxydée, le 2-éthylhexylester époxydé, le 2-éthylhexyl  
20 époxy stéarate, l'époxytéarate d'octyle, les esters acryliques époxydés, les acrylates d'huile de soja époxydés, les acrylates d'huile de lin époxydés, l'éther diglycidique de glycolpolypropylène, les époxydes aliphatiques à longue chaîne, etc..

Il peut s'agir encore, quelle que soit la nature de la matrice  
25 polymérisable, par exemple : de charges telles que notamment des fibres synthétiques (polymères) ou naturelles broyées, du carbonate de calcium, du talc, de l'argile, du dioxyde de titane, de la silice de précipitation ou de combustion ; de colorants solubles ; d'inhibiteurs d'oxydation et de corrosion ; de modulateurs d'adhérence organosiliciques ou non ; d'agents

fongicides, bactéricides, anti-microbiens ; et/ou de tout autre matériau n'interférant pas avec l'activité de l'additif conforme à l'invention.

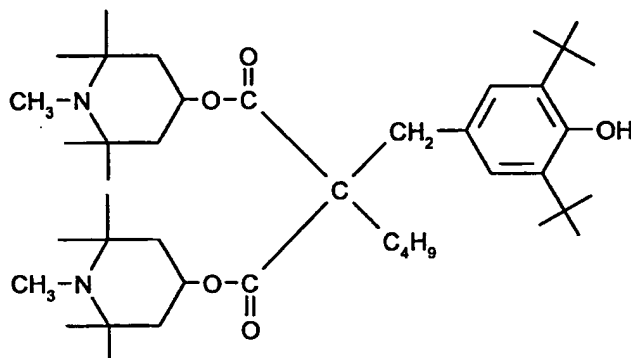
Dans le cas du revêtement silicone, on peut lui associer en outre un additif de stabilisation. Il s'agit généralement d'un agent aminé comportant  
5 au moins une amine dont le point d'ébullition est supérieur à 150°C et de préférence supérieur à 200°C. Cette amine peut être une amine secondaire ou une amine tertiaire.

On peut notamment utiliser les amines décrits dans WO 98/07798.

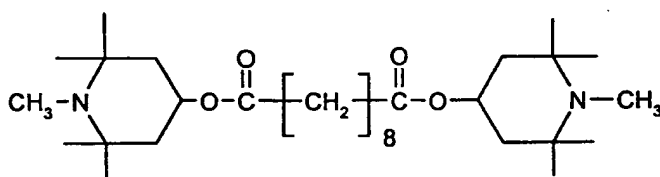
Il est à noter que la plupart des amines encombrées utilisées comme  
10 agent de stabilité à la lumière (type "HALS") se révèlent être de très bonnes candidates pour satisfaire aux exigences des agents stabilisants utilisés dans le cadre de l'invention, bien que leur propriété intrinsèque de stabilité à la lumière n'ait pas de relation directe avec le mode d'action des agents aminés stabilisants des compositions selon l'invention. A ce sujet, il est  
15 possible d'utiliser les différents types d'amines encombrées des documents EP 162 524 et EP 263 561.

De nombreux types d'amines encombrées disponibles dans l'industrie ont donné de bons résultats, et notamment :

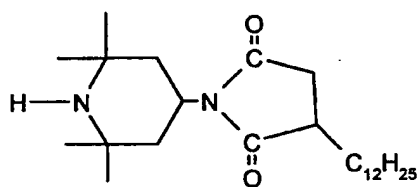
- les produits TINUVIN commercialisés par la société CIBA  
20 GEIGY, en particulier les produits TINUVIN 144 et TINUVIN 765, décrits ci-après,
- les produits CYAGARD commercialisés par CYTEC, en particulier le produit CYAGARD UV 1164L, et
- les produits SANDUVAR, en particulier le produit SANDUVAR  
25 3055, décrit ci-après commercialisé par la société SANDOZ.



Tinuvin 144

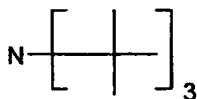
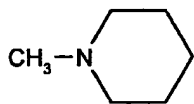


Tinuvin 765

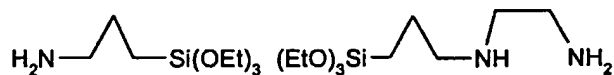


Sanduvar

- 5 D'autres types d'amines répondant aux formules suivantes sont également de bonnes candidates pour être utilisées dans les compositions de l'invention; à titre d'exemple, la structure de certaines de ces amines est donnée ci-dessous :



10



Le pourcentage d'agent aminé généralement utilisé en poids par rapport au poids total de la matrice silicone est compris entre 1 et 1.000 ppm et de préférence entre 10 et 100 ppm. Dans le cas d'agent aminé de type HALS, la quantité est de l'ordre de 20 à 100 ppm.

- 5 Les complexes selon l'invention peuvent comporter en outre d'autres ingrédients tels que des pigments, des photosensibilisateurs des agents fongicides, bactéricides et anti-microbiens, des inhibiteurs de corrosion, etc...

10 Les quantités en revêtement déposées sur les supports sont variables.

Les quantités en revêtement silicone s'échelonnent le plus souvent entre 0,1 et 5 g/m<sup>2</sup> de surface traitée. Ces quantités dépendent de la nature des supports et des propriétés anti-adhérentes recherchées. Elles sont plus souvent comprises entre 0,5 et 1,5 g/m<sup>2</sup> pour des supports non poreux.

- 15 En ce qui concerne les quantités en revêtement adhésif, elles sont de préférence inférieures à 200g/m<sup>2</sup> et plus préférentiellement à 100 g/m<sup>2</sup>.

Les supports peuvent être un matériau métallique tel fer blanc, un matériau cellulosique de type papier ou carton par exemple, ou un matériau polymérique de type vinyle. Des films polymériques thermoplastiques  
20 comme le polyéthylène, le polypropylène ou le polyester sont particulièrement avantageux.

Dans le mode de réalisation où le revêtement adhésif est en contact avec un support constitué d'un second matériau ce second matériau peut être choisi parmi les matériaux proposés pour le premier support et être de  
25 nature identique ou non au premier support.

Enfin, le support sur lequel est appliqué le revêtement silicone et/ou le revêtement adhésif peut déjà être revêtu d'un revêtement initial auquel est



superposé un revêtement conforme à l'invention. Il peut ainsi s'agir d'une feuille comportant un revêtement de type bitume.

La présente invention a également pour objet les articles (feuilles, rubans par exemple) comprenant un complexe conforme à l'invention. Il peut  
5 notamment s'agir d'étiquettes, de feuilles autocollantes ou de rubans adhésifs.

Un second aspect de la présente invention concerne l'utilisation d'un additif tel que défini ci-dessus pour la stabilisation des forces de décollement d'un complexe silicone / adhésif tel que défini ci-dessus par introduction  
10 dudit additif dans ledit revêtement silicone.

Plus précisément, elle couvre l'utilisation dans un revêtement silicone tel que défini ci-dessus et destiné à former un complexe silicone/adhésif conforme à l'invention, d'un composé choisi parmi :

- les borates de formule générale (I) :



dans laquelle

- X représente un élément du groupe 1A ou 2A de la classification périodique et de préférence un atome de potassium ou de calcium,
- x représente un entier égal à 1 ou 2 ,
- 20 • les groupements R', identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> substitué de préférence par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment un atome d'halogène, de préférence le fluor avec au moins l'un des radicaux  
25 étant mono-, poly- ou perfluoré et
- les esters ou sels de l'acide phosphorique comme K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  
(Me<sub>3</sub>SiO)<sub>n</sub>—P(=O)(OK)<sub>2</sub> avec n=1 ou 2, HK<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

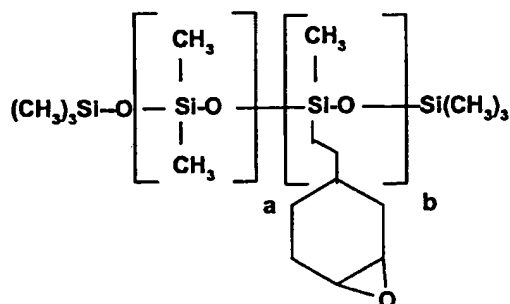


pour stabiliser dans le temps la force de décollement d'une interface silicone/adhésif.

Les exemples qui suivent sont présentés à titre illustratif et non  
5 limitatif de la présente invention.

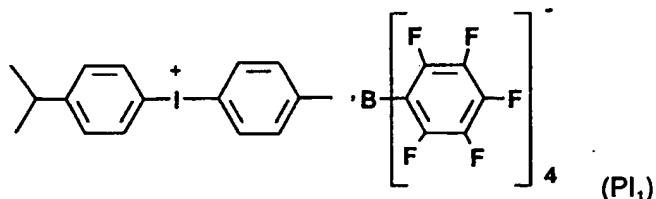
### Méthode

Les compositions qui sont décrites dans les exemples suivants, à base des silicones de structure :



10 Deux polymères ont été choisis plus particulièrement :  
Ils répondent à la structure moyenne de distribution aléatoire telle que  
A<sub>1</sub>/ a=80 ; b=7  
A<sub>2</sub>/ a=222 ; b=3

Le photoamorceur PI<sub>1</sub> utilisé répond à la formule suivante :



15

Ces silicones sont photopolymérisés, après application, sur film polypropylène de 50g/m<sup>2</sup> ou sur tout support papier qui, par exemple, est peu résistant à la chaleur dans des fours (certains papiers couchés). On

applique à l'aide d'une tête d'enduction composée de cinq rouleaux, un poids de silicone déposé qui est compris entre 0,5 et 1 g/m<sup>2</sup> sur plastique et de 1 à 2 g/m<sup>2</sup> sur papier. Le produit appliqué est ensuite exposé sous irradiation ultraviolette à une vitesse de défilement qui varie entre 50 et 1000 m/min de préférence supérieure à 100 m/min et en présence de lampes à vapeur de mercure commercialisées par la société Fusion de puissance 120 W/cm ou 240 W/cm et appelées H\*, par préférence à la nature de l'irradiation, qui est principalement émise entre 200 et 300 nm. Le nombre de lampes utilisées dépend de la largeur de la laize. Une lampe occupe une largeur de 20 cm.

Le nombre de lampes utilisées dépend de la vitesse du procédé. Une lampe de 120 W/cm suffit pour polymériser à 100 m/min. Deux lampes seront efficaces pour un process de 200 m/min ou plus.

Après exposition sous lumière ultraviolette, les revêtements sont parfaitement secs et on applique un revêtement adhésif acrylique à 50% dans l'eau dont le polymère de base a la composition suivante :

P<sub>1</sub> : > 70% en acrylate de butyle et < 25% en éthyl-2 hexyl acrylate

P<sub>2</sub> : > 80% en éthyl-2 hexylacrylate et < 10% en méthacrylate de méthyle.

Cette application est réalisée soit en ligne directement (10 à 20 g/m<sup>2</sup> en sec) sur une machine d'adhésivation en ligne ou hors ligne, après moins de cinq minutes, après réticulation des silicones fonctionnels.

On chauffe ensuite l'adhésif entre 100°C et 150°C, de préférence 100°C, pendant un temps inférieur à 2 minutes de façon à éliminer l'eau de l'adhésif qui est ensuite transféré à l'aide d'un cylindre de transfert sur un support papier ou plastique.

On mesure les forces de décollement des différents complexes obtenus selon un test normalisé (FINAT 10), c'est-à-dire sous une force de

70g/cm<sup>2</sup>, avec une vitesse de décollement de 300 mm/min après stockage 20 h à 20°C, ainsi qu'après 7 jours à 70°C, simulant un vieillissement de 6 mois à 20°C dans des conditions de pression de 70g/cm<sup>2</sup>.

### 5            Exemple – 1

Dans cet essai, sont mesurées les forces de décollement de l'adhésif appliqué in-line sur un silicone déposé à raison de 0,8 g/m<sup>2</sup> sur un film de polyester puis séché à une cadence de 200 m/min, à l'aide de deux lampes Fusion 120 W/cm (H<sup>\*</sup>). La formulation de silicone est obtenue par  
 10 mélange de 95 parties du polymère A<sub>1</sub> avec 2,5 parties d'une solution à 18% du photo amorceur PI<sub>1</sub> dans l'isopropanol et cinq parties du polymère A<sub>2</sub>. L'ensemble est agité vigoureusement avant utilisation sous forme de bain d'enduction sur des rouleaux inducteurs.

L'adhésif utilisé, appliqué sur le silicone photoréticulé est à base du  
 15 polymère P<sub>1</sub> et est commercialisé sous le nom de RHODOTAK 315P. Il est appliqué en émulsion à environ 50% d'extrait sec. L'essai témoin ne comprenant pas d'additif dans l'adhésif est noté Additif 0. L'additif utilisé KB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> est ajouté en quantité variable dans le silicone avant réticulation.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I ci-après.

20

Tableau I

Exemple	Additif en poids %	FINAT 3 (g/cm)	7 jours à 70°C (g/cm)
Témoin 1	Additif 0	9,60	77,16
1	0,45	5,27	30,70
2	0,66	3,93	25,59

### Exemples 3-4

On répète les exemples 1-2 mais en appliquant l'adhésif utilisé sur le silicone photoréticulé sous forme de ruban. Il est à base du polymère P<sub>1</sub> et est commercialisé sous le nom de TESA 4970. Il est donc dans ce cas à 100% d'extrait sec.

L'essai témoin ne comprenant pas d'adhésif est noté additif 0.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II ci-après.

Tableau II

Exemple	Additif en poids %	FINAT 3 (g/cm)	FINAT 10 (g/cm)	7 jours à 70°C (g/cm)
Témoin 1	Additif 0	6,69	15,31	27,55
1	0,45	6,29	10,59	18,50
2	0,66	5,90	9,37	13,77

### Exemples 5-6

La formulation de silicone est obtenue par mélange de 95 parties du polymère A1 avec 2,5 parties d'une solution à 18% du photoamorceur PI1 et 18% du sel de potassium KB (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> dans l'isopropanol et cinq parties du polymère A2. L'adhésif utilisé appliqué sur le silicone photoréticulé est à base du polymère P<sub>1</sub> et est commercialisé sous le nom de RHODOTAK 315. Le silicone est appliqué sur un polyester à raison de 0,8g/m<sup>2</sup> et réticulé à 100 m/min en présence d'une lampe à électrode à « Hg » commercialisée par la société IST GmbH.

Dans l'exemple 6, on utilise également un adhésif additivé avec 0,5% d'acétate de potassium.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III ci-après.

Tableau III

	Additif à 0,45%	Finat3 g/cm	Finat10 g/cm	7 jours à 70°C g/cm
Témoin	Additif 0	2,48	11,81	35,03
5	KB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	2,48	6,69	10,62
6	KB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 0,5%	2,48	5,90	6,10
	KOAc 0,5% dans l'adhésif			

## REVENDEICATIONS

1. Complexe silicone / adhésif anti-adhérent comprenant au moins un revêtement silicone appliqué sur un premier support et un revêtement adhésif appliqué sur un second support, caractérisé en ce que ledit  
 5 revêtement silicone qui dérive d'un monomère, oligomère ou polymère polyorganosiloxane à groupement(s) fonctionnel(s) époxy et/ou alcényléther et/ou oxétane et/ou dioxolane comprend, à titre d'additif destiné à stabiliser au cours du temps la force de décollement d'une interface silicone / adhésif, un composé choisi parmi :

10 - les borates de formule générale (I) :



dans laquelle

- X représente un élément du groupe 1A ou 2A de la classification périodique,
- 15 • x représente un entier égal à 1 ou 2 ,
- les groupements R', identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> substitué de préférence par au moins un élément ou un groupement électroattracteur avec au moins l'un des  
 20 radicaux étant mono-, poly- ou per- fluoré et
- les esters ou sels de l'acide phosphorique avec un élément du groupe 1A ou 2A de la classification périodique comme K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  
 $(Me_3SiO)_n-P(=O)(OK)_2$  avec n=1 ou 2, HK<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

25 2. Complexe, caractérisé en ce que le premier support et le second support sont constitués de deux matériaux distincts et disposés de

manière à ce que le revêtement silicone du premier support soit en contact avec le revêtement adhésif du second support.

3. Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier support et le second support sont constitués respectivement par  
5 chacune des deux faces d'un même matériau.

4. Complexe selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les éléments du groupe 1A ou 2A du tableau périodique sont choisis parmi le potassium, le calcium, le lithium, et le césium.

10 5. Complexe selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le groupement R' de la formule générale (I) représente :

- un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène ou CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>,  
15 NO<sub>2</sub>, CN, et/ou

- un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène, OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, ou CN.

20 6. Complexe selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'additif est à base d'une entité anionique borate choisie parmi :

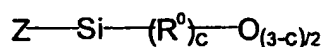
[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
[(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>  
[B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
25. [B(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
[B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
[B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>



7. Complexe selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif est présent à raison de 0,001 % à 5 %, et de préférence de 0,01 % à 1 % dans le revêtement de silicone.

8. Complexe selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le silicone dérive de la réticulation et/ou polymérisation d'un monomère, oligomère ou polymère silicone époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

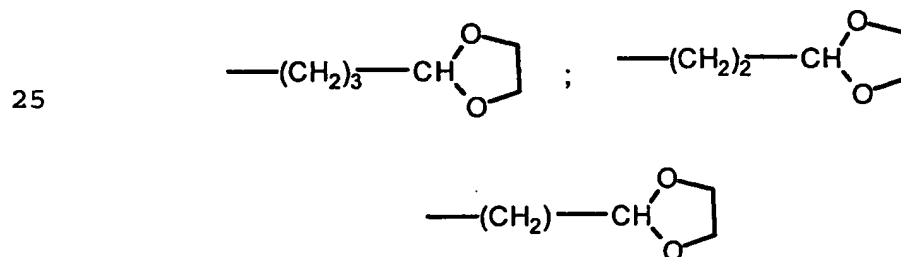
- 10      • au moins un motif de formule :

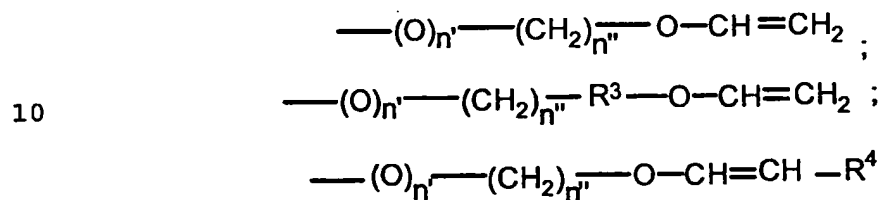
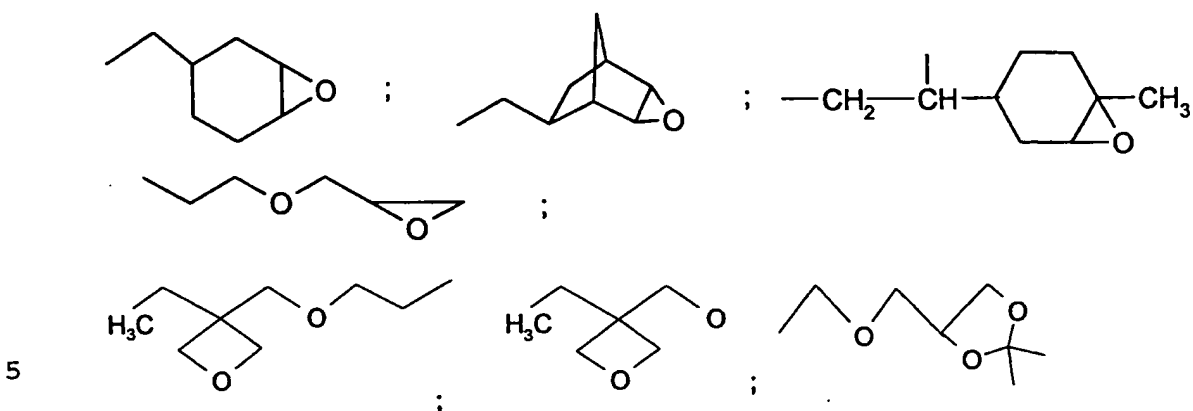


dans laquelle :

- 15      - c = 0, 1 ou 2,  
          - R<sup>0</sup> , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy,  
          - Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane,  
 20      • et au moins deux atomes de silicium.

9. Complexe selon la revendication 8, caractérisé en ce que les fonctions réactives peuvent être notamment choisies parmi les radicaux :

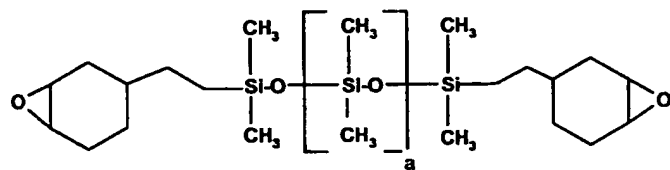
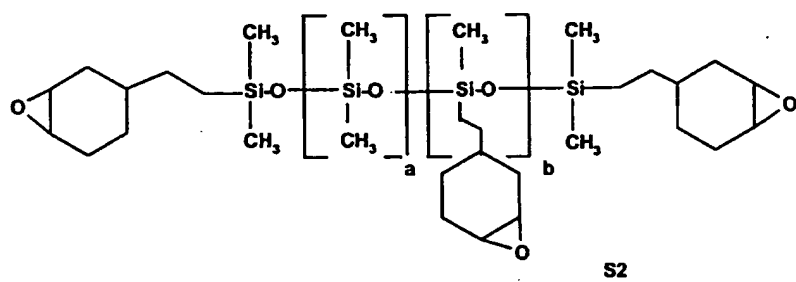
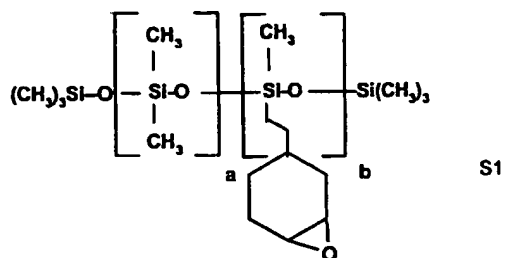




dans lesquelles :

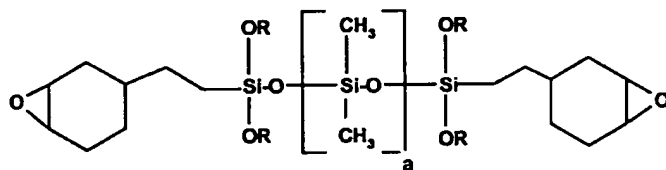
- $n'$  représente 0 ou 1 et  $n''$  un entier compris entre 1 et 5
- $R^3$  représente :
  - un radical alkylène linéaire, ramifié ou cyclique en  $C_1$ - $C_{12}$ , éventuellement substitué,
  - ou un radical arylène en  $C_5$ - $C_{12}$ , de préférence phénylène, éventuellement substitué, de préférence par un à trois groupements alkyles en  $C_1$ - $C_6$ ,
- $R^4$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_6$ .

10. Complexe selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que les polyorganosiloxanes réticulables et/ou polymérisables sont choisis parmi :

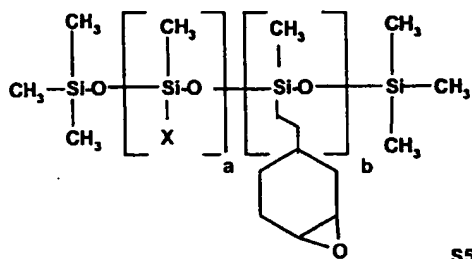


5

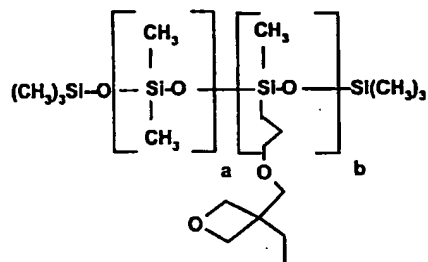
S3



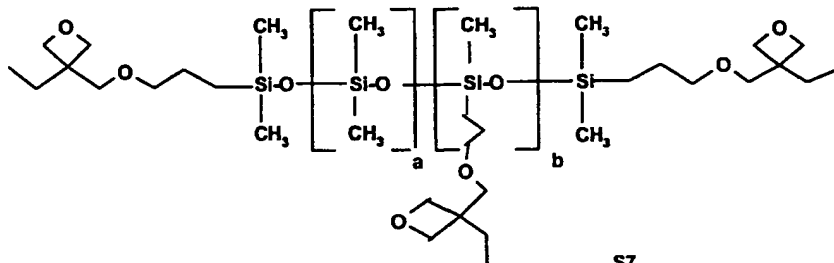
S4



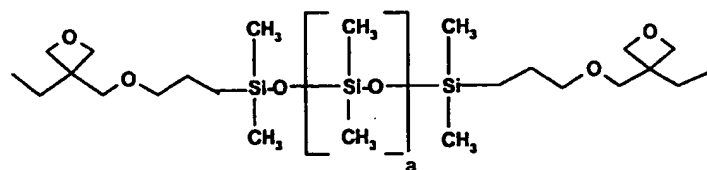
S5



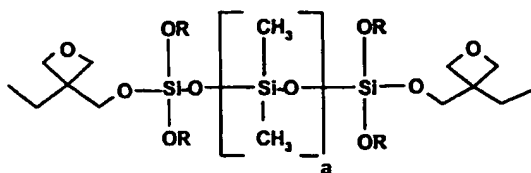
S6



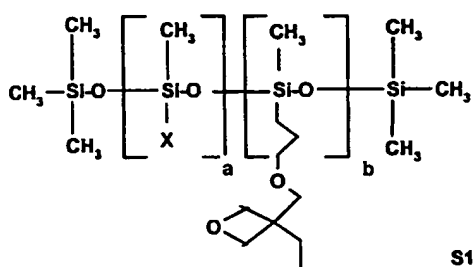
S7



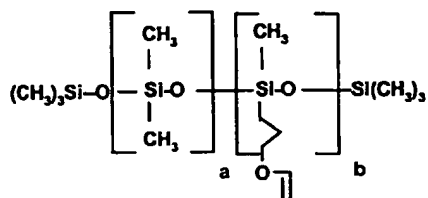
S8



S9

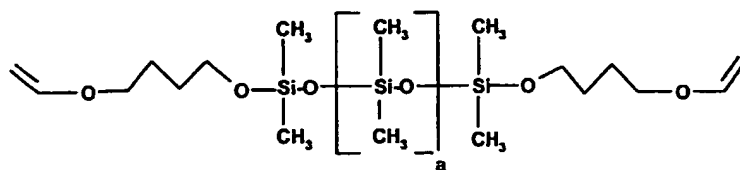


S10

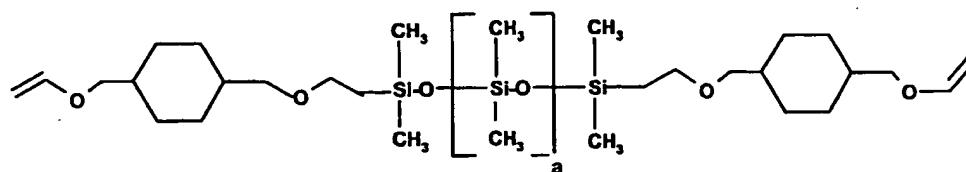


S11

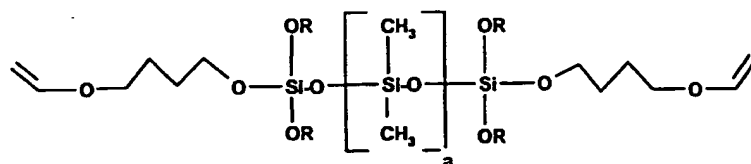
5



S12

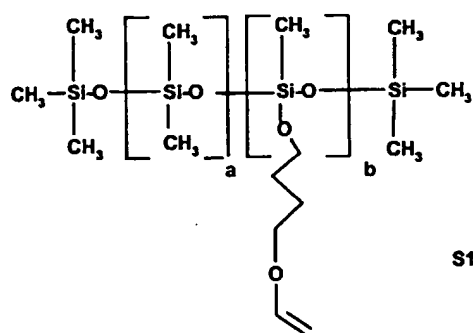


S13

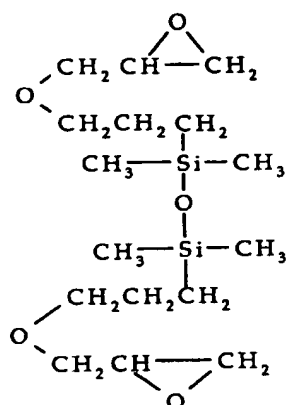


S14

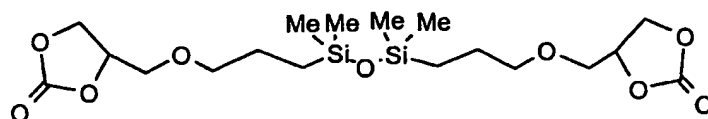
5



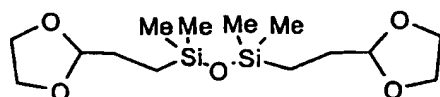
S15



S16



**S17**



S18

avec X pouvant représenter, un groupement alkyle ; cyclohexyle ; trifluoropropyle ; perfluoroalkyle ; alcoxy ou hydroxypropyle, R un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, cyclohexyle, trifluoropropyle ou perfluoroalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> et (0≤a≤1000) ; (1≤b≤1000).

15 11. Complexe selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement adhésif dérive d'une émulsion adhésive sensible à la pression.

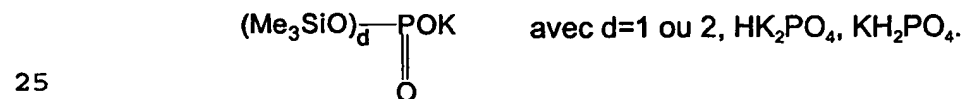
12. Complexe selon la revendication 11, caractérisé en ce que les émulsions adhésives sensibles à la pression sont obtenues par polymérisation majoritairement de monomères acrylates présents à raison de 50 à environ 90 % et de préférence à raison de 80 à 99 % en poids et le cas échéant de monomères radicalaires copolymérisables.

13. Complexe selon la revendication 12, caractérisé en ce que les monomères sont choisis parmi l'acrylate de 2-éthylehexyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'heptyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate d'iso-octyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de dodécyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acrylamide et les méthacrylates.

14. Complexe selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au niveau de son revêtement adhésif un second additif utile pour stabiliser la force de décollement d'une interface silicone/adhésif.

15. Complexe selon la revendication 14, caractérisé en ce que le second additif est un sel d'un élément du groupe 1A ou 2A avec un composé choisi parmi :

- les carboxylates de formule  $\text{OCOR}''^e$ , avec  $\text{R}''$  représentant un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  et le cas échéant substitué,
- les fluorophosphates tels l'hexafluorophosphate de potassium, et
- les esters ou sels de l'acide phosphorique,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,



16. Complexe selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que l'additif présent dans le revêtement adhésif est utilisé à raison de 0,001 à 5 % en poids de ce revêtement.



17. Article caractérisé en ce qu'il comprend un complexe selon l'une des revendications précédentes.

18. Article selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'il s'agit d'étiquettes, de feuilles autocollantes ou de rubans adhésifs.

5 19. Utilisation dans un revêtement silicone tel que défini dans les revendications 1 et 8 à 10 et destiné à former un complexe silicone/adhésif selon l'une des revendications 1 à 16 d'un composé choisi parmi

- les borates de formule générale (I) :



dans laquelle

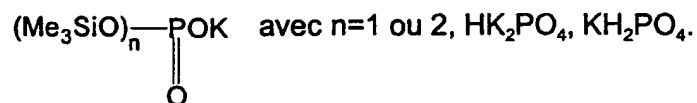
- X représente un élément du groupe 1A ou 2A de la classification périodique,

- x représente un entier égal à 1 ou 2 ,

15 • les groupements R', identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> substitué de préférence par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment un atome d'halogène, avec au moins l'un des radicaux étant mono-, poly- ou

20 perfluoré et

- les esters ou sels de l'acide phosphorique comme K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,



pour stabiliser dans le temps la force de décollement d'une interface

25 silicone/adhésif.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03015

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J7/02 C09D183/06 C08K5/55 C08K3/22 C08G59/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C09D C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 581 540 A (GEN ELECTRIC) 2 February 1994 (1994-02-02) claims 1,2,6,9,10	1-19
A	US 5 397 813 A (ECKBERG RICHARD P ET AL) 14 March 1995 (1995-03-14) claims column 7, line 31 - line 37	1-19
A	FR 2 752 582 A (RHONE POULENC CHIMIE) 27 February 1998 (1998-02-27) page 1, line 6 - line 11 claims	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2001

Date of mailing of the international search report

09/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0581540 A	02-02-1994	US 5387465 A DE 69311219 D DE 69311219 T JP 6145613 A	07-02-1995 10-07-1997 11-12-1997 27-05-1994
US 5397813 A	14-03-1995	DE 4438711 A FR 2712297 A GB 2283751 A, B JP 7216308 A	18-05-1995 19-05-1995 17-05-1995 15-08-1995
FR 2752582 A	27-02-1998	AU 4018997 A EP 0920483 A WO 9807798 A	06-03-1998 09-06-1999 26-02-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/03015

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09J7/02 C09D183/06 C08K5/55 C08K3/22 C08G59/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J C09D C08K C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 581 540 A (GEN ELECTRIC) 2 février 1994 (1994-02-02) revendications 1,2,6,9,10	1-19
A	US 5 397 813 A (ECKBERG RICHARD P ET AL) 14 mars 1995 (1995-03-14) revendications colonne 7, ligne 31 - ligne 37	1-19
A	FR 2 752 582 A (RHONE POULENC CHIMIE) 27 février 1998 (1998-02-27) page 1, ligne 6 - ligne 11 revendications	1-19



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 février 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/02/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schlicke, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/FR 00/03015

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0581540 A	02-02-1994	US 5387465 A	07-02-1995
		DE 69311219 D	10-07-1997
		DE 69311219 T	11-12-1997
		JP 6145613 A	27-05-1994
US 5397813 A	14-03-1995	DE 4438711 A	18-05-1995
		FR 2712297 A	19-05-1995
		GB 2283751 A,B	17-05-1995
		JP 7216308 A	15-08-1995
FR 2752582 A	27-02-1998	AU 4018997 A	06-03-1998
		EP 0920483 A	09-06-1999
		WO 9807798 A	26-02-1998